

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06146006 A**

(43) Date of publication of application: **27.05.94**

(51) Int. Cl. **C23C 26/00**
C21D 1/76
C21D 6/00
C22C 38/00
C22C 38/38
C23C 8/36
C23C 28/04
H01M 8/02

(21) Application number: **04295218**

(22) Date of filing: **04.11.92**

(71) Applicant: **SUMITOMO METAL IND LTD**

(72) Inventor: **NISHIYAMA YOSHITAKA**
TARUYA YOSHIO

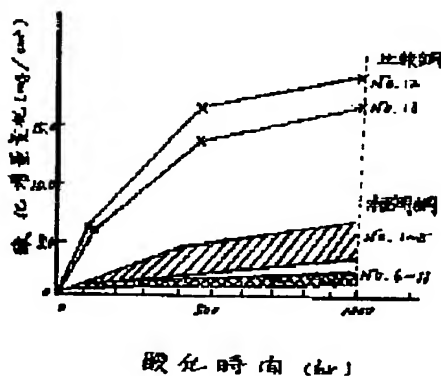
(54) FERRITE STAINLESS STEEL MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a ferrite stainless steel material which has basic characteristics and advantages of ferrite stainless steel with superior acid resistance as they are and is superior in electric conductivity at high temperatures.

CONSTITUTION: An oxide layer is formed by a low-temperature plasma treatment on the surface of a steel plate containing 10-35% Cr and then the oxide layer is coated with a conductive oxide. Consequently, the steel material which has the small coefficient of thermal expansion and good consistency with ceramic is obtained.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-146006

(43)公開日 平成6年(1994)5月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 26/00	C			
C 2 1 D 1/76	F			
6/00	1 0 2 E	9269-4K		
C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z			
38/38				

審査請求 未請求 請求項の数3(全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-295218

(22)出願日 平成4年(1992)11月4日

(71)出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 西山 佳孝

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

(72)発明者 樽谷 芳男

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 広瀬 章一

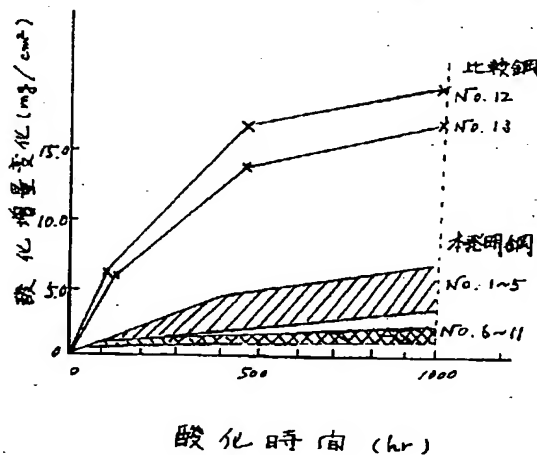
(54)【発明の名称】 フェライト系ステンレス鋼材とその製造法

(57)【要約】

【目的】 耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼の基本的な特性、利点をそのまま備え、しかも高温での電気伝導性に優れたフェライト系ステンレス鋼材とその製造法を提供する。

【構成】 Cr: 10~35%含有する鋼板表面へ、低温プラズマ処理により酸化物層を生成させ、次いで該酸化物層の上に導電性酸化物を被覆する。

被覆方法: 蒸着
被覆物質: LaCrO_3



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%でCr: 10~35%含有し、表面に導電性酸化物を被覆したことを特徴とする高温酸化雰囲気中で電気伝導性に優れた耐酸化性フェライト系ステンレス鋼材。

【請求項2】 重量%でCr: 10~35%含有する鋼板表面へ、低温プラズマ処理により酸化物を生成させ、次いで該酸化物層の上に導電性酸化物を被覆することを特徴とする高温酸化雰囲気中で電気伝導性に優れた耐酸化性フェライト系ステンレス鋼材の製造法。

【請求項3】 前記導電性酸化物を被覆してから、さらに、露点温度が-15~60℃である非酸化性雰囲気中で400~1200℃の温度に1秒以上保持することを特徴とする請求項2記載の高温酸化雰囲気中で電気伝導性に優れた耐酸化性フェライト系ステンレス鋼材の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えば400℃以上の高温環境で優れた耐酸化性と電気伝導性を有し、セラミックスなど熱膨張率の小さい材料との整合性が良好なフェライト系ステンレス鋼材とその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】21世紀における石油資源枯渇と大気汚染を含めた環境問題より、次世代の電力供給源として石炭改質ガスが利用できる燃料電池が脚光を浴び始めている。燃料電池は起電力を発生する電解質によって、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体電解質型などの種類があり、運転温度も異なっている。

【0003】運転温度が650℃である熔融炭酸塩型、1000℃である固体電解質型ともに燃料電池製造コストの低減と長寿命化を図ることが今後の実用化を考える上で極めて重要な開発課題となっており、安価で高性能な金属材料が求められている。特に、燃料電池構成も含め開発がこれからともいえる固体電解質型では、実験室規模で検討されているインターコネクタや波型支持層等の構成部材が電気伝導性を有する極めて高価なセラミックスであることもあって、それに代えて用いられる安価な高性能金属材料の開発が強く求められている。

【0004】さて、このような固体電解質型燃料電池のインターコネクタや波型支持層等の構成部材としてNiを多量に含有しないFe-Cr系フェライトステンレス鋼を適用しようとする場合には、製造が容易であってコスト的に極めて有利であるが、耐酸化性と高温での電気伝導性の確保においてこれまでのフェライト系ステンレス鋼とは一線を画する性能を付与することが必要となる。

【0005】ところで、従来より高温で用いられる部材、例えば自動車排気マニホールド、自動車排気ガス改質触媒担体、熱交換器の部材、加熱炉の部材、暖房用機器の燃焼部材には比較的安価な材料として、フェライト系ステンレス鋼がある。

【0006】例えば、自動車用排気マニホールドには、SUH409等の12%Cr系ステンレス鋼、Nb、Cu含有の17%Cr系フェライトステンレス鋼、あるいは同系統の19%Cr系フェライトステンレス鋼などが用いられている。また、自動車排気ガス改質触媒担体としては、CaあるいはREMを添加した20%Cr-5%Al系フェライトステンレス鋼箔が用いられている。ストーブの燃焼部材には、2.5%Si含有の18%Cr系フェライトステンレス鋼などが多用されていることも、周知の事実である。

【0007】一般に、Fe-Cr系のフェライト系ステンレス鋼の高温での耐酸化性を確保するためには、12%以上のCr添加、0.5%以上のSiあるいはAl添加などが行われている。これらの合金元素の添加により、高温酸化性雰囲気での使用中に鋼表面に SiO_2 、 Al_2O_3 あるいは Cr_2O_3 主体の酸化スケールが生成し、それ以上の酸化の進行が著しく抑制される。

【0008】また、鋼中の硫化物をMnSより安定な硫化物として固定することを目的に、Y、La等のREM添加が行われている。それらの元素を0.001%を超えて、好ましくは0.008%程度添加することにより、表面露出硫化物周囲での局所的な異常酸化が抑制され、酸化スケールの密着性が改善されることで耐酸化性が強化されるのである。

【0009】このように耐酸化性については、鋼中に適正量のAl、Si等の耐酸化性改善元素を添加することにより、ある程度耐酸化性を改善することが可能であるが、その際に鋼表面に生成する酸化スケールは、高温での電気伝導性を著しく低下させるため、高温での電気伝導性確保のための工夫を行うことが必要である。特に、1000℃を超える条件での耐酸化性改善に最も望ましい Al_2O_3 皮膜は絶縁性酸化物であり、1000℃付近では 10^{-8} S/cm程度の導電率しか有していない。一方、P型半導体であって1000℃での電気伝導性が約 2×10^{-3} S/cmと比較的良好である Cr_2O_3 は、スケール成長速度が速く、一定時間におけるスケール厚さは Al_2O_3 に比し格段に厚くなり、剥離を起こす可能性がある。したがって、 Cr_2O_3 酸化スケールの場合には、耐酸化性をあげつつ、導電性を損なわないようにする必要がある。

【0010】また、燃料電池の構成部材としての使用を考えた場合には、電解質を構成するセラミックスとの熱膨張差が大きいと電解質を破損することが容易に予想される。Fe-Cr系のフェライト系ステンレス鋼の1000℃付近での熱膨張率は約 13×10^{-6} /℃程度、Fe-Cr-Al系のフェライト系ステンレス鋼では 15×10^{-6} /℃程度であり、電解質を構成するセラミックスの 10×10^{-6} /℃に比べ大きく、電池本体破損の要因となる恐れがある。望ましくは、電解質を構成するセラミックスと同程度の熱膨張率であることがよい。

【0011】さて、上記のような耐酸化性改善元素を含有したフェライト系ステンレス鋼において、その基本的

な特徴を損なうことなく、高温での電気伝導性を確保することができれば、実用性および便益性の点で極めて大きな利益が期待される。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼の基本的な特性、利点をそのまま備え、しかも高温での電気伝導性に優れたフェライト系ステンレス鋼材とその製造法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高温で優れた耐酸化性と良好な電気伝導性を有する材料開発をめざし検討を行ってきたが、次のような知見を得た。

【0014】①フェライト系ステンレス鋼中に耐酸化性改善のための合金元素としてCr、Al、Si等を添加すると高温酸化進行速度の点より900℃以上での使用がある程度可能となるが、酸化スケールの成長に伴い高温での電気伝導性が低下する。特に、1000℃を越えて適用される場合には耐酸化性確保の点よりAlを3%以上添加することが最も有効であるが、Al添加により鋼表面に絶縁性の Al_2O_3 皮膜が生成するため電気伝導性の低下が著しい。

【0015】②高Al添加のフェライト系ステンレス鋼を固体電解質型燃料電池のインターコネクタ等の部位に適用した場合には、電気抵抗が高くなるため電池特性が経時的に大きく低下する可能性がある。

③鋼中の成分を適正化することにより使用時の酸化スケール組成を変化させて電気伝導性を改善することはある程度は可能であるが、その場合、材料が曝される環境によって生成する酸化スケールが変化することより、実用的でない。

【0016】そこで、さらに以上のような知見と考察を基に、本発明者らは、種々の方法による耐酸化性向上と高温での電気伝導性の改善を検討し、下記の知見を得て、本発明に至った。

【0017】(1) 従来、燃料電池用インターコネクタには、耐酸化性と良好な電気伝導性と、電解質を構成する導電性セラミックスと同程度の熱膨張を有する極めて高価な導電性セラミックスなどが用いられている。したがって、安価なフェライト系ステンレス鋼が適用可能となるならば、代替材として極めて有望である。

【0018】(2) Crを10%以上含有するフェライト系ステンレス鋼は、850℃を越え、950℃の温度領域においても優れた耐酸化性を損なうことなく、長時間の適用が可能である。燃料電池用インターコネクタ材として有望である。

【0019】(3) 高温で良好な耐酸化性を有する鋼材の表面に、蒸着もしくはプラズマ溶射などの方法により導電性酸化物を被覆することで、高温酸化雰囲気中で鋼材表面への酸素の到達が遅くなり一層耐酸化性が優れるとともに、良好な電気伝導性が得られる。

【0020】(4) 導電性酸化物の被覆処理前に、プラズマ化した雰囲気中で低温プラズマ処理することで、最表層にCrもしくはAlを含有したCr酸化物を主体とする酸化物層を生成させることができる。このようにして生成させた酸化物層のうえに導電性酸化物の被覆を設けることで耐酸化性を一層改善できるとともに、蒸着もしくはプラズマ溶射膜の密着性をも改善することが可能である。

【0021】ここに、本発明は、重量%でCr: 10~35%含有し、表面に導電性酸化物を被覆したことを特徴とする高温酸化雰囲気中で電気伝導性に優れた耐酸化性フェライト系ステンレス鋼材である。

【0022】また、別の面からは、本発明は、重量%でCr: 10~35%含有する鋼板表面へ、低温プラズマ処理により酸化物層を生成させ、次い該酸化物層の上に導電性酸化物を被覆することを特徴とする高温酸化雰囲気中で電気伝導性に優れた耐酸化性フェライト系ステンレス鋼材の製造法である。

【0023】本発明の好適態様によれば、前記導電性酸化物を被覆した直後に、さらに、露点温度が-15~-60℃である非酸化性雰囲気中で400~1200℃の温度に1秒以上保持する処理を行ってもよい。なお、上記の「フェライト系ステンレス鋼材」とは、フェライト系ステンレス鋼で構成された部材一般を指称し、具体的には板材、棒材、管材、箔材などが例示される。

【0024】

【作用】次に、本発明を上記範囲に限定した理由を説明する。

Cr: 本発明が処理の対象とするのは、つまり母材とするのはフェライト系ステンレス鋼であって、Cr:10~35%を含有するものであれば特に制限はない。つまり、安価な材料としてまずフェライト系ステンレス鋼を選んだのであって、所望によって行う低温プラズマ処理によって表面にCrまたはAlを含有したCr酸化物を主体とする酸化物層を形成するためにその配合割合を10~35%に制限するのである。

【0025】したがって、CrはAlとともに高温での耐酸化性を得るのに必要な基本的な元素である。本発明においては、下限を10%、上限を35%とする。これは、400℃を越えて Cr_2O_3 主体の酸化スケールを生成するのに10%以上のCrが必要であるからである。また、35%を越えて添加しても耐酸化性の向上がみられないばかりでなく、 σ 脆性や475℃脆性に特に敏感になり、板の成形性、加工性に悪影響を及ぼすから、上限は35%とする。

【0026】導電性酸化物: 本発明において被覆材として用いる導電性酸化物は、例えば固体電解質型燃料電池にみられるような高温酸化雰囲気においてもすぐれた耐酸化性および電気伝導性を保持するものであれば特に制限はないが、その好適態様によれば、いずれも酸素イオン伝導性酸化物もしくは混合伝導性酸化物である、本発明においてはYSZ、 $LaCrO_3$ 、 $LaCoO_3$ 、 $LaMnO_3$ 、 $La_{1-x}Sr_xC$

rO_3 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}(\text{CrCo})\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CrO}_3$ およびこれらの混合物、さらには複合の酸化物等を用いることができる。

【0027】次に、本願発明において用いるこれらの導電性酸化物について若干の説明を加える。YSZ は蛍石型構造を持つ ZrO_2 に、低原子価酸化物 Y_2O_3 を固溶することで蛍石型の立方晶が高温から常温まで安定に存在し得る導電性セラミックスである。この蛍石型固溶体は酸素イオンが最密充填でないことと、アルカリ土類や希土類原子等との置換固溶範囲が広く酸素原子位置に存在する空孔濃度が高くなり大きな酸素イオン伝導性を示す。

【0028】一方、 ABO_3 で示される酸化物は、ペロブスカイト型酸化物と呼ばれる酸化物であり酸素イオンと電子または正孔が移動することで混合イオン伝導性を示す。被覆方法は、好ましくは、蒸着あるいはプラズマ溶射法であるが、本発明でいう上記の導電性酸化物を被覆できるものであれば、それ以外の塗布熱分解法によって行ってもよい。したがって、本発明において用いる被覆方法は、特に制限を受けないが、以下、蒸着法およびプラズマ溶射法についてその好適態様を説明する。

【0029】蒸着法は、それ自体すでに公知であって、処理操作は慣用のものであってよいが、従来法であるが、適正な酸化物組成となるよう処理条件毎に合金成分と雰囲気中の酸素ポテンシャルを適正化する必要がある。溶射法は、それ自体すでに公知のものを利用すればよい。溶射膜の緻密性からすれば、減圧下でのプラズマ溶射が望ましいが、膜形成時の粉末が母材に衝突するときの衝撃が大きく、機械的応力の発生が起これ、粉末の結晶構造の破壊に至る。このため、本発明の好適態様では大気圧下でのプラズマ溶射を用いた。

【0030】なお、溶射の場合、被覆処理前にブラスト処理を行うことにより、残留応力の緩和による細粒化および被覆材の母材との密着性向上に極めて効果がある。必要に応じてこの処理を行う。かかる蒸着、溶射法による酸化物層の被覆に先立って、一種の予備処理として低温プラズマ処理を行ってもよい。蒸着層、溶射層の厚さ等についても目的に応じて適宜定めればよく、特に制限はないが、好ましくは蒸着層は $10\mu\text{m}$ 以下、溶射層は $100\mu\text{m}$ 以下とする。

【0031】この低温プラズマ処理は、例えばフェライト系ステンレス鋼を室温または室温を超え 450°C 以下に予熱した状態で $0\sim 500\text{V}$ のバイアス電圧をかけてイオンボンバード処理することを言う。その予熱温度を、熱的な拡散による高温酸化が顕著となる 450°C 以下とする。また、バイアス電圧は、 $0\sim 500\text{V}$ とする。バイアス電圧が大きすぎるとプラズマ化した原子が表面をたたく度合いが強くなり低温プラズマ処理効果が低下する。また、処理時のチャンバー内に空気あるいは酸素を微量導入すると、低温プラズマ処理時に、鋼板表面に特定元素が濃化し酸化される挙動がみられる。特定元素で構成

される酸化皮膜は耐酸化性と溶射皮膜の密着性改善に効果があるため、必要に応じて行う。

【0032】導電性酸化物被覆後の熱処理は、必要に応じて、露点温度が $-15\sim -60^\circ\text{C}$ である非酸化性雰囲気中で $400\sim 1200^\circ\text{C}$ の温度に1秒以上保持することによって行う。その処理温度を $400\sim 1200^\circ\text{C}$ とするのは、 400°C 未満では熱的な拡散が起これず、 1200°C 超では、本発明の処理の対象であるフェライト系ステンレス鋼は、粒の粗大化による脆化や粒界応力感受性が大きくなるか、あるいは低融点の化合物を生成するかしてしまうからである。

【0033】また、このような焼鈍処理を行うに当たって炉内の雰囲気は極めて重要である。 Ar 、 N_2 、 H_2 等を主体とする非酸化性雰囲気あるいは減圧雰囲気中で露点が $-15\sim -60^\circ\text{C}$ に維持されることが好ましい。本発明が適用されるフェライト系ステンレス鋼の組成は、すでに述べたように、 $\text{Cr}:10\sim 35\%$ である限り特に制限はされないが、実用的観点からは、次のような下記組成割合のフェライト系ステンレス鋼が適用できる。

【0034】重量%で、 $\text{C}:0.0001\sim 0.030\%$ 、 $\text{N}:0.0001\sim 0.030\%$ 、 $\text{S}:0.0001\sim 0.0020\%$ 、 $\text{Cr}:10.00\sim 35.00\%$ 、 $\text{Al}:0.001\sim 2.0\%$ 、 $\text{Si}:0.01\sim 6.0\%$ 、 $\text{Mn}:0.01\sim 1.00\%$ 、 $\text{P}:0.03\%$ 以下、 Ti 、 Nb の1種または2種を合計で $\text{C}+\text{N}$ 量の4倍以上、 1.0% 以下、必要に応じて Ce 、 La 等の希土類元素(REM)または、 Y 、 Ca の内の1種または2種以上を 0.20% 以下、さらに必要により、 $\text{Mo}:0.01\sim 5.0\%$

その他、鋼中に Cu 、 Ni をそれぞれ 0.8% 以下含有し、残部 Fe および不可避的不純物。

【0035】さらに Al を主体とした酸化物を生成させるには下記組成割合のフェライト系ステンレス鋼が適用できる。

【0036】重量%で、 $\text{C}:0.0001\sim 0.050\%$ 、 $\text{N}:0.0001\sim 0.010\%$ 、 $\text{S}:0.0001\sim 0.0020\%$ 、 $\text{Cr}:10.00\sim 35.00\%$ 、 $\text{Al}:2.00\sim 6.00\%$ 、 $\text{Si}:0.01\sim 6.00\%$ 、 $\text{Mn}:0.01\sim 1.00\%$ 、 $\text{P}:0.03\%$ 以下、 Ti 、 Nb の1種または2種を合計で $\text{C}+\text{N}$ 量の4倍以上、 1.0% 以下、必要に応じて Ce 、 La 等の希土類元素または、 Y 、 Ca の内の1種または2種以上を 0.20% 以下、さらに必要により、 $\text{Mo}:0.01\sim 5.0\%$

その他、鋼中の Cu 、 Ni をそれぞれ 0.8% 以下含有し、残部 Fe および不可避的不純物。

【0037】ここに、本発明はこのような鋼組成によって制限されるものではないが、好適例として鋼組成を上述のように限定した理由を説明する。

C ： C は、常温での靱性を著しく低下させる元素であるとともに、高温での適用時に、あるいは溶接熱影響部において Cr_7C_3 型の炭化物を形成して、 Cr による耐酸化性の向上効果を著しく減ずる影響を有する。また、スケール剥離をもたらすため低い方が好ましく上限を 0.03% と

した。下限は実用上0.0001%とした。

【0038】Al:AlはAlを主体とする酸化物(全酸化物中の金属Alの含有率が最も多い酸化物)を生成する場合は均一なスケールを形成させるために2.0%以上が必要である。しかしながら6.0%を超えて添加すると常温での靱性低下が極めて顕著となるため、上限を6.0%とする。ただし、 Cr_2O_3 、 CrFe_2O_4 等のCrを主体とする酸化物(全酸化物中の金属Crの含有量が最も多い酸化物)を生成する場合は0.001~2.0%に制限する。

【0039】Si:Siは脱酸元素であり、Cr主体の酸化物生成時においては耐酸化性改善元素として作用する。Al主体の酸化物生成の場合には耐酸化性改善に対するSiの効果が顕著でなくなることおよび靱性低下の問題から上限を6.0%とする。

【0040】N:Nは、Cと同様、常温での靱性を著しく低下させる元素である。また、鋼中のCr、Alと結合し窒化物を形成することでCr、Alによる高温での耐酸化性低下をもたらす悪影響がある。上限を0.03%とする。鋼中のC、Nの悪影響を減ずる目的より、CrあるいはAlよりもC、Nとの親和力の強いTi、Nb安定化元素を添加する。常温での靱性を改善しつつ、高温での耐酸化性を改善するには、望ましい添加量がある。鋼中のC、Nを固定するには、鋼中のC+N(%)に対し、4倍以上のTiあるいはNbが必要である。また、過剰なTi、Nb添加も、靱性の低下をもたらすことにより上限をTi+Nb(%)で1.00%とする。

【0041】S:Sは上限を0.002%に規制するとともに、必要に応じMnより高温でより安定な硫化物を形成するCe、La、Y等の希土類元素または、Ca等を添加することで固定化する。これらの効果を高める目的より、鋼中のO濃度は低い方がよい。このことは、これらの添加元素が酸化物を作りやすく、鋼中のS固定元素として機能する以前に酸化物として消費され、有効量が減少するためである。鋼中のS+O(%)値は低い方が好ましいが、S+O(%)値は低い方が好ましいが、 $\text{S}+\text{O}(\%) \leq 0.008\%$ 、さらに望ましくは $\text{S}+\text{O}(\%) \leq 0.005\%$ が必要である。

【0042】Mo:Moは高温での強度確保あるいは耐食性確保のために添加することがある。ただし、靱性低下の問題のため上限を5.0%とする。

Mn:Mnは、高温での強度確保のために添加することがある。0.01~1.00%程度の含有が望ましい。

【0043】P:Pは積極的に添加しない。原則的に不純物である。0.03%以下含有する。

La、Ce、Y、Ca:これらは、上述したように、鋼中のS固定化元素である。鋼中のOとも親和力が強く酸化物としても消費されるが、過剰添加は粗大酸化物の生成により逆に耐酸化性に悪影響を及ぼすことから、総量0.20%以下の範囲で必要に応じ添加する。

【0044】Cu、Ni:鋼中のCu、Niは母材の耐食性を改

善する場合がある。特に悪影響のない0.8%以下で含有することがある。

次に具体例をもって本発明の作用効果をさらに説明する。

【0045】

【実施例】

(実施例1)表1に示される組成を持つ鋼No.1~13を真空溶解炉にて溶製し、鑄造、熱間圧延、冷間圧延を施して板厚1mmとする。このように製造された各種鋼板を蒸着もしくは溶射基板として用い、有機溶剤で脱脂洗浄した後、蒸着もしくは溶射によって導電性酸化物を表2に示す量だけ被覆した。

【0046】蒸着は電子ビーム法を用い、真空槽内の真空度 $1 \times 10^{-3} \sim 10^{-5}$ torrで行った。酸素ポテンシャルは真空槽中の分圧調整および、または残留水分によった。溶射は減圧プラズマ方式により、アーク電圧25V、アーク電流400Aで行った。また、作動ガスはArもしくはArと $\text{N}_2 + \text{H}_2$ の混合ガスを用いた。

【0047】このようにして得られた鋼板から厚さ1mm×幅20mm×長さ25mmの試験片を切り出し、大気中1000°C連続加熱による酸化試験を行った。表1の鋼種のうち蒸着により LaCrO_3 を被覆した本発明鋼No.1~11および比較鋼No.12、13の1000°Cでの酸化増量の経時変化(mg/cm^2)を図1に示す。

【0048】本発明鋼のうちNo.1、6の被覆方法、被覆物質および被覆層厚の処理条件と、大気中1000°C×1000hr酸化後の増量変化の結果を表2にまとめて示す。なお、酸化試験では、スケール剥離を含めた酸化後の酸化増量の大小をもって耐酸化性を評価した。

【0049】図2は、蒸着により LaCrO_3 、 LaSrCrO_3 、 LaCoO_3 、 Al_2O_3 などの種々の被覆処理をした本発明鋼No.1の大気中1000°C×1000hr酸化後の電気抵抗の結果を示すグラフである。測定は鋼板の厚さ方向で行い結果は面積抵抗($\Omega \cdot \text{cm}^2$)に換算した。

【0050】図1に示す酸化増量の経時変化から、本発明が示す適正化学成分を有する各鋼種は耐酸化性に優れていることが分かる。また、表2より導電性酸化物を被覆したものは、被覆無しの鋼より耐酸化性が良好である。図2に示す抵抗測定の結果から、導電性酸化物の被覆処理により導電性は極めて向上しているのが分かる。

【0051】(実施例2)実施例1で用いた本発明鋼No.1、6のフェライト系ステンレス鋼板を、表3に示す条件下低温プラズマ処理、酸化物被覆後の熱処理、あるいはブラスト処理を施した。このようにして得られた本発明鋼No.1の鋼板について酸化試験を行った。図3に大気中1000°C加熱時の酸化増量の経時変化の結果をグラフで示す。低温プラズマ処理により耐酸化性が向上しているのが分かる。これは、適正な低温プラズマ条件では鋼板表面にCr主体の酸化物、あるいはAlを含有するCr主体の酸化物が緻密に生成するからである。

【0052】さらに、被覆後に熱処理を施すことで、耐酸化性が一段と向上する。熱的拡散を伴う高温熱処理により、酸化物スケールが緻密になるためと考えられる。特に、大気圧下でのプラズマ溶射により被覆された酸化物は気孔が多く酸素の侵入を容易にするので熱処理により気孔を封じることが極めて有効である。

【0053】次いで、高温雰囲気中での熱膨張を本発明鋼No.1について調べた結果を、図4にグラフで示す。本*

成分表 (wt%)

鋼No	C	Si	Mn	Cr	Al	Mo	REM	Ti	Nb	Cu	Y+Ca	備考
1	0.005	0.44	0.12	18	0.5	-	0.01	0.16	0.10	-	-	本 発 明 例
2	0.019	2.52	0.46	16	-	-	0.13	0.16	0.19	-	-	
3	0.024	1.04	1.91	24	0.8	-	0.05	0.22	-	-	-	
4	0.008	1.52	0.52	14	0.5	-	-	0.52	0.02	-	0.09	
5	0.003	0.76	0.43	30	0.7	3.46	0.10	-	0.46	0.13	-	
6	0.004	0.31	0.49	19	5.6	-	0.16	0.19	0.08	-	-	
7	0.004	0.19	0.38	31	3.8	-	0.03	0.25	0.17	-	-	
8	0.001	0.76	0.67	21	2.6	-	0.08	0.32	0.16	-	-	
9	0.002	1.59	0.58	14	4.8	2.98	0.04	0.51	0.09	0.19	-	
10	0.005	1.67	1.86	25	4.2	-	0.11	0.82	-	-	0.08	
11	0.015	0.05	0.21	11	3.1	-	-	-	0.46	-	0.11	
12	0.018	0.15	-	9*	2.1	-	0.02	0.26	0.16	-	-	比較
13	0.009	-*	-	17	-*	-	0.01	0.34	0.09	-	-	例

(注) * : 本発明の範囲外

【0055】

【表2】

* 例ではLaCoO₃の溶射、LaCrO₃の蒸着そしてLaMnO₃の蒸着を行った。本発明によれば、LaCrO₃、LaMnO₃等導電性セラミックスをフェライト系ステンレス鋼に被覆することにより、500～1000℃の温度範囲で、例えばLaMnO₃、YSZに近い膨張率を有するようになり、セラミックとの整合性は良好となる。

【0054】

【表1】

鋼No	被覆方法	被覆物質	被覆層厚 (μm)	酸化増量変 化(mg/cm^2)	備 考
1	蒸着	LaCrO_3	0.2	+4.84	本発明例
		"	2.1	+2.49	
		"	5.0	+2.52	
		LaCoO_3	1.5	+2.53	
		$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$	1.8	+2.66	
		$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	1.5	+2.61	
		YSZ	2.3	+2.73	
	溶射	LaCrO_3	100	+2.89	
		LaCoO_3	100	+3.02	
		YSZ	100	+3.35	
6	蒸着	LaCrO_3	1.5	+1.36	
		LaCoO_3	1.7	+1.38	
	溶射	LaCrO_3	100	+1.66	
		LaCoO_3	100	+1.73	
1	被覆無し	- *		+7.69	比較例
	蒸着	Al_2O_3*	1.0	+2.49	
		Cr_2O_3*	1.0	+6.20	
6	被覆無し	- *		+1.82	
	蒸着	Al_2O_3*	1.0	+1.95	
		Cr_2O_3*	1.0	+4.58	

(注) * : 本発明の範囲外

処 理 条 件

鋼No	被 覆		プラスト 処 理	低温プラズマ処理			後熱処理		備考
	被覆 方法	被覆 物質		処理温 度(℃)	バイアス 電圧(V)	チャンバ-内 雰囲気	露点 (℃)	加熱温 度(℃)	
1	蒸着	LaCrO ₃	—	300	-100	微量O ₂	—	—	本 発 明 例
		LaMnO ₃	—	400	-100	微量O ₂	-50	830	
		YSZ	—	350	-200	—	-20	720	
		LSC ¹⁾	—	320	-350	—	-25	640	
		LaCrO ₃	—	300	-100	—	-40	900	
	溶射	LaCrO ₃	無	150	-350	—	-40	590	
		"	無	—	—	—	-35	545	
		"	有	—	—	—	-35	550	
		"	無	350	-150	—	-40	700	
		"	無	300	-100	微量O ₂	-25	480	
		"	無	150	-300	微量Air	-30	600	
		"	有	150	-300	微量Air	-30	600	
1	蒸着	LaCrO ₃	—	600*	-550*	—	—	—	比 較 例
		"	—	300	-100	—	10*	550	
		"	—	400	-150	—	-15	1300*	
	溶射	"	無	650*	-200	微量O ₂	-30	600	
		"	無	350	-550	—	-40	1200*	
		"	有	—	—	—	-35	1300*	

(注) * : 本発明の範囲外

1) LSC: La_{1-x}Sr_xCrO₃

【0057】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、比較的安価な材料であるフェライト系ステンレス鋼に導電性酸化物を被覆することで耐酸化性を犠牲にすることなく高温での電気伝導性が確保され、さらにそのようにして得られた鋼材は熱膨張率の小さいセラミックスとの整合性も良いことから、燃料電池の構成部材としての有用性を発揮する。

【図面の簡単な説明】

40 【図1】実施例において得られた材料の耐酸化性を示すグラフである。

【図2】各導電性酸化物を被覆した材料の電気伝導性を示すグラフである。

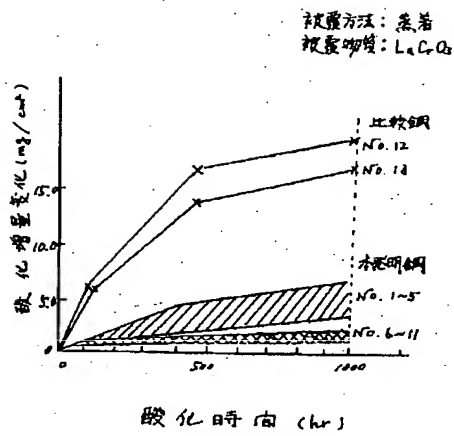
【図3】実施例における低温プラズマ処理ならびに被覆後の熱処理の効果を示すグラフである。

【図4】実施例における低温プラズマ処理および被覆後の熱処理を施した材料の熱膨張率を示すグラフである。

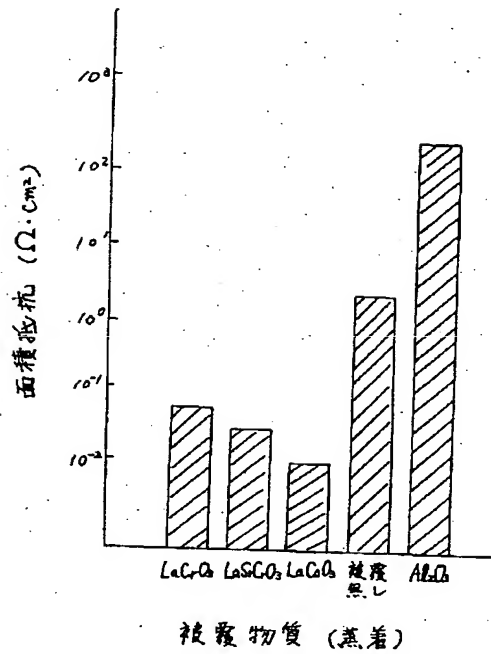
(9)

特開平6-146006

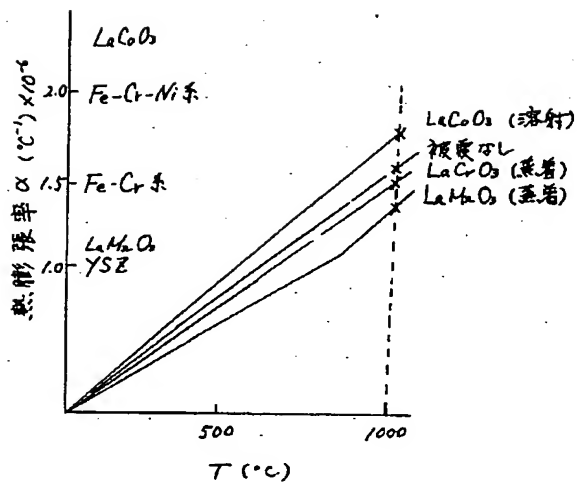
【図1】



【図2】



【図4】



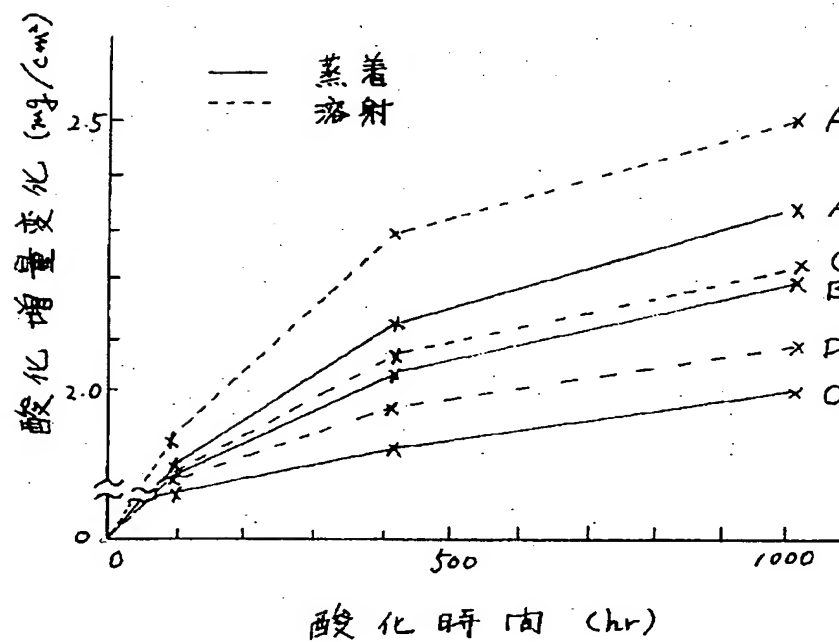
(10)

特開平6-146006

【図3】

本発明例No. 1

処 理 条 件	マ-ク
被覆処理のみ	A
低温プラズマ+被覆	B
低温プラズマ+被覆+後熱処理	C
プラスト処理+被覆+後熱処理	D



フロントページの続き

(51)Int.Cl.³

C 23 C 8/36

28/04

H 01 M 8/02

識別記号

弁内整理番号

F I

技術表示箇所

7516-4K

B 8821-4K

Z 8821-4K